

**РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ****А. П. Томилов и М. Я. Фиошин****ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Введение	60
2. Методы обнаружения свободных радикалов при электролизе органических соединений	60
3. Классификация электрохимических реакций, приводящих к образованию свободных радикалов	66
4. Реакции свободных радикалов	70
5. Особенности поведения свободных радикалов, возникающих при электролизе	86

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы электролиза, протекающие в водных или неводных растворах электролитов, во многих случаях связаны с образованием свободных радикалов.

Рассмотрению радикальных реакций, происходящих в процессе электролиза, не уделяется, с нашей точки зрения, достаточного внимания. Лишь немногие работы посвящены специально электрохимическим способам получения свободных радикалов и установлению их природы. Вместе с тем изучение свойств и поведения свободных радикалов, возникших в результате электрохимических реакций, представляет несомненный теоретический и практический интерес.

В нашей статье рассматриваются электрохимические реакции органических соединений, которые протекают с участием свободных радикалов.

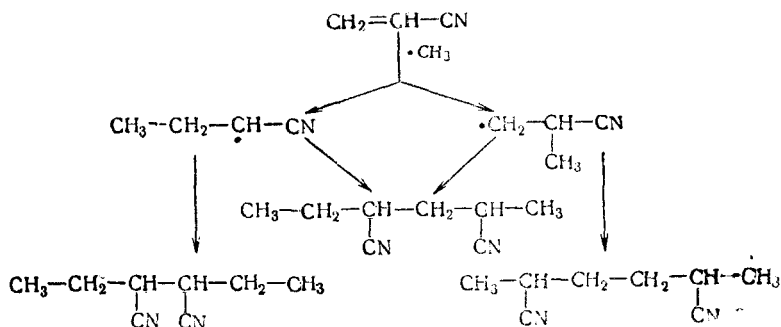
**2. МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Образование свободных радикалов при электролизе органических соединений может быть доказано различными методами.

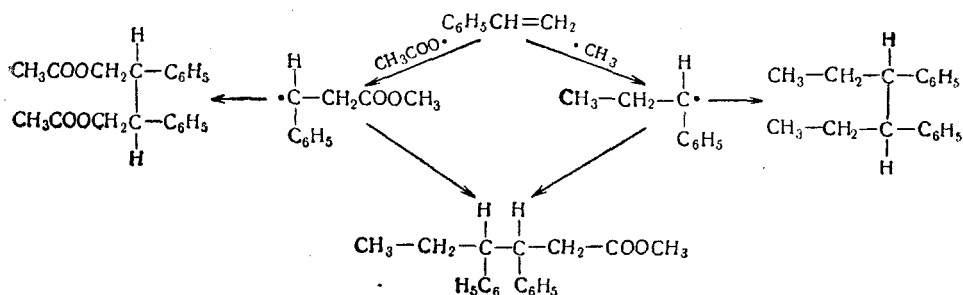
1. Одним из таких методов является изучение продуктов, образующихся при электролизе органических веществ в присутствии акцепторов свободных радикалов, т. е. ненасыщенных соединений, обладающих способностью легко присоединять свободные радикалы. Акцепторами свободных радикалов могут быть стирол, акрилонитрил, бутадиен, изопрен и т. д.

Изучая продукты, образующиеся при электролизе органических соединений в присутствии акцепторов, можно судить о природе радикалов, возникающих при электролизе. Этот метод был успешно использован для изучения реакций свободных радикалов при электросинтезе Кольбе. Например, в случае электролиза раствора ацетата калия в

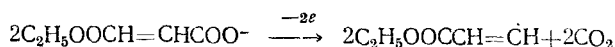
безводной уксусной кислоте, содержащей акрилонитрил, происходит образование ряда продуктов¹, появление которых можно объяснить тем, что в результате анодного процесса возникают метильные радикалы, взаимодействующие с молекулами акрилонитрила по следующей схеме:



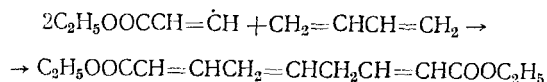
Если подвергать электролизу раствор ацетата натрия в уксусной кислоте, содержащей стирол^{1, 2}, изопрен или бутadiен³, то образуются продукты присоединения не только метильных, но и ацетатных радикалов. Например:



Интересная реакция наблюдается при электролизе солей моноэфиров дикарбоновых кислот в присутствии бутadiена, например с солью моноэтилового эфира малеиновой кислоты^{3, 4}. Образующиеся на аноде замещенные виниловые радикалы:



взаимодействуют с бутadiеном:



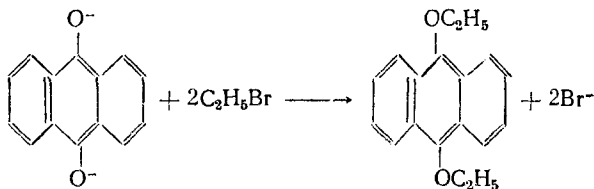
Омылением и гидрированием образовавшейся ненасыщенной кислоты получена себациновая кислота.

Аналогичная картина наблюдается также при электролизе соли монометилового эфира адипиновой кислоты в присутствии бутadiена⁵.

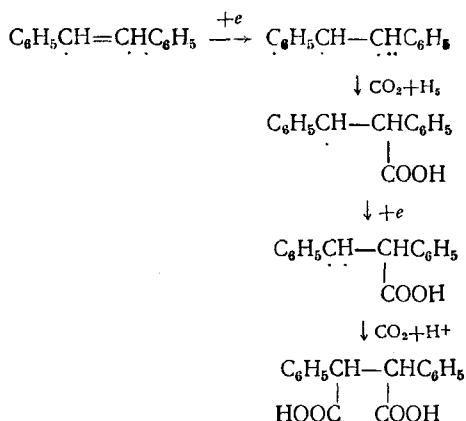
Некоторые другие реакции присоединения органических свободных радикалов к органическим соединениям, которые могут также служить доказательством возникновения свободных радикалов при электролизе, будут рассматриваться позже в разделе «реакции взаимодействия с растворителем».

Иногда свободные радикалы, образующиеся при электролизе, настолько стабильны, что их участие в реакции может быть показано путем наблюдения за изменением цвета раствора и его химических свойств. Приведем несколько примеров:

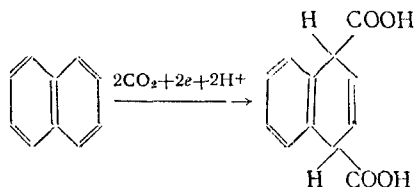
1. Раствор антрахинона в ацетонитриле, подвергнутый электролизу, приобретает ряд новых химических свойств, в частности он энергично реагирует с бромистым этилом, образуя 9,10-диэтоксianтрацен⁶. Эту реакцию можно представить как взаимодействие образовавшихся при электролизе дианионов с бромистым этилом:



2. Анион-радикалы, возникающие при электролизе стильбена в диметилформамиде, обладают способностью взаимодействовать с углекислым газом, образуя дифенилянтарную кислоту⁷:



Аналогичные реакции присоединения двуокиси углерода к органическим радикалам с образованием дикарбоновых кислот наблюдались и для некоторых других углеводородов, например, из нафталина получен 1,4-карбокси-1,4-дигидронафталин⁸



из фенантрена 9,10-дикарбокси-9,10-дигидрофенантрен и из дифенил-ацетилена — дифенилфумаровая кислота.

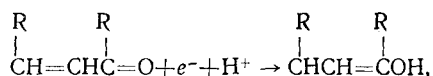
3. Другим подтверждением образования свободных радикалов при электровосстановлении нафталина на ртутном катоде может служить появление в катодном пространстве зеленой окраски. Подобная окраска наблюдается при взаимодействии нафталина с металлическим натрием⁹, и связана с возникновением свободных радикалов.

гида и образуется радикал $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$, который димеризуется. Даль-

нейшее восстановление этих радикалов начинается при потенциалах ниже -2V и, по-видимому, предшествует протонизации.

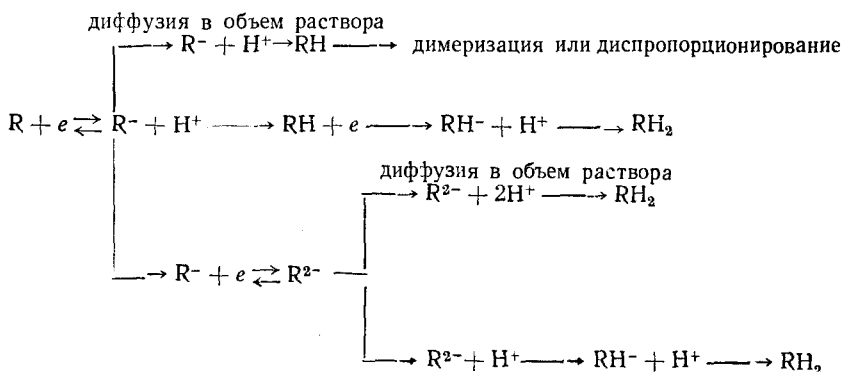
Рассмотренный выше механизм электровосстановления бензальдегида в основном справедлив и для электровосстановления других ароматических альдегидов и кетонов^{14, 15, 16}, хотя некоторые детали электродных процессов остаются до настоящего времени дискуссионными.

Образование свободных радикалов было показано также и при электровосстановлении α, β -ненасыщенных алифатических кетонов. В этом случае, как полагают¹², образование радикала протекает согласно следующего уравнения:



хотя структура образующегося радикала не может считаться достаточно твердо доказанной.

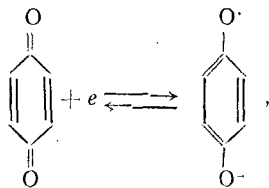
Хойтинк и сотрудники¹⁷ подвергли тщательному исследованию механизм электровосстановления многочисленных ненасыщенных углеводородов. На основании анализа полученных полярограмм Хойтинк приходит к выводу, что электровосстановление как многоциклических углеводородов, имеющих бензольные ядра, так и алифатических углеводородов, имеющих сопряженную систему двойных связей — $(\text{CH}=\text{CH})_n$ — начинается с присоединения одного электрона и, следовательно, протекает через стадию анион-радикала согласно схеме:



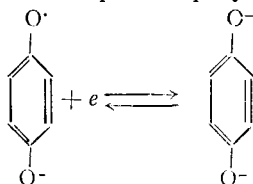
Полярографическим путем удалось показать образование свободного радикала при восстановлении иона тропилия¹⁸.

Представляют значительный интерес данные о полярографическом восстановлении хинонов⁶, которые полностью подтвердили высказанные ранее предположения об образовании анион-радикалов при восстановлении дурохинона¹⁹ α -оксифеназина, N-метил- α -оксифеназина²⁰ и других хинонов^{21, 22}.

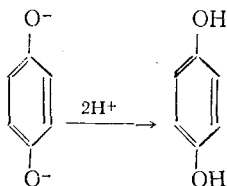
Показано, что в результате присоединения одного электрона возникает ион-радикал, семихинон:



который, присоединив второй электрон, образует дианион:

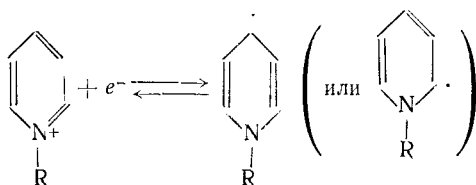


Дианион присоединяет протоны из растворителя, образуя гидрохинон:



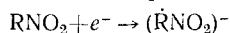
По этой же схеме протекает восстановление антрахинона, 2-метил-1,4-нафтохинона и дурухинона.

Полярографическим путем показано возникновение свободных радикалов при восстановлении четвертичных пиридиновых ионов, где образование радикалов протекает обратимо с участием одного электрона^{23,24}:



Аналогично ведут себя соли N-этилпирдиния, имеющие электроноакцепторные заместители²⁵.

Холлек, на основании анализа результатов исследования полярографического восстановления ароматических нитросоединений, сделал вывод о возможности одноэлектронной реакции, не зависящей в щелочной среде от концентрации ионов водорода:



В результате реакции образуется анион-радикал^{13, 26}.

Большую помощь для обнаружения свободных радикалов, возникающих при электролизе, оказывает переменноточная осциллографическая вольтамперометрия с использованием катода в виде висющей капли²⁷⁻³⁰. Например, это видоизменение полярографического метода позволило убедительно доказать наличие свободных кетильных радикалов при восстановлении бензофенона³⁰. Бензофенон и продукты его восстановления окисляются на ртутном аноде при потенциалах положительнее —0,28V. При употреблении переменноточной вольтамперометрии в анодной области наблюдается отчетливый пик при потенциале —1,34V, соответствующий обратимому окислению кетильных радикалов, возникающих на электроде в момент катодной поляризации.

Помимо полярографического метода для установления возможности образования свободных радикалов в процессе электролиза с успехом был применен метод парамагнитного резонанса.

Впервые этим методом были изучены растворы, полученные в результате электролиза при контролируемом потенциале и стабилизированные при температуре жидкого азота. Удалось качественно устано-

вить наличие свободных радикалов, возникающих при электролизе углеводов и хинонов, однако спектр ЭПР замороженных радикалов не имеет сверхтонкой структуры. Это не позволяет сделать каких-либо предположений о строении радикалов³¹.

Позднее была сделана попытка поместить электролитическую ячейку непосредственно в резонансную кювету. Это усовершенствование позволило изучить структуру и концентрацию короткоживущих радикалов. При изучении описанным методом электролиза 0,1 М раствора перхлората лития в ацетонитриле удалось установить наличие на электроде радикалов $\text{ClO}_4^{\cdot -}$ ³². Этим же методом удалось установить образование одноотрицательных ион-радикалов при электроокислении нитробензола³³, динитробензолов³⁴, фенотиазина³⁵, *p*-фенилендиамина³⁷ и алифатических нитросоединений³⁶. Так как спектр ЭПР в данном случае имеет сверхтонкую структуру, то получаемые данные позволяют судить о структуре образующихся радикалов. Например, установлено, что при электровосстановлении нитробензола на ртутном катоде при контролируемом потенциале образуется анион-радикал $(\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)^-$, что находится в хорошем согласии с данными Холека^{13, 26}, который, как уже указывалось нами ранее, предположил образование таких же радикалов на основании полярографических исследований.

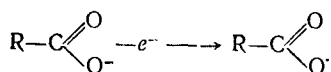
Показанная при помощи ЭПР структура положительного ион-радикала $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, образующегося при окислении *p*-фенилендиамина на ртутном катоде при контролируемом потенциале³⁷, также вполне согласуется с выводами исследователей, изучавших окисление этого соединения полярографическим методом³⁸⁻⁴⁰.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРИВОДЯЩИХ К ОБРАЗОВАНИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

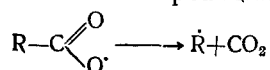
Используя описанные выше методы, показано, что органические свободные радикалы могут возникать в результате как анодных, так и катодных электрохимических реакций.

а. Реакции на аноде

Разряд органических анионов. Наиболее характерными примерами реакций этого типа являются реакции, протекающие при электролизе карбоновых кислот и металлоорганических соединений. Водные растворы солей органических кислот обладают высокой электропроводностью благодаря диссоциации. Аналогичные анионы возникают при растворении солей органических кислот и в других растворителях, обладающих высокой диэлектрической постоянной, например, в метиловом спирте, в органических кислотах, диметилформамиде, ацетонитриле и т. д. При электролизе таких растворов в определенных условиях на аноде будет происходить разряд анионов, приводящий к образованию свободных радикалов⁴¹:



Образовавшиеся в результате электродной реакции свободные радикалы в силу своей неустойчивости в большинстве случаев подвергаются дальнейшему распаду, в основном по реакции:



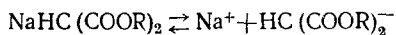
Последующие превращения этих радикалов будут рассматриваться позже (см. стр. 70).

Растворы моно- и дитиокислот⁴²⁻⁴⁵, а также эфирные растворы магнийорганических соединений⁴⁶ достаточно электропроводны благодаря диссоциации, например:



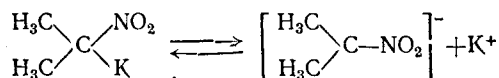
При электролизе такого раствора единственно возможный анодный процесс заключается в разряде анионов с образованием свободного радикала R^\cdot .

Аналогичные явления происходят при электролизе растворов некоторых других металлоорганических соединений, например дицинкэтила⁴⁷, а также соединений, имеющих в своем составе атомы щелочных металлов. Например, в спиртовом растворе натрмалонового эфира диссоциирует по уравнению⁴⁸:

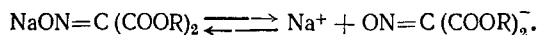


Возникающие анионы разряжаются на аноде с образованием соответствующих радикалов. По-видимому, такие же схемы диссоциации и образования свободных радикалов при электролизе можно представить для растворов алкоколятов⁴⁹ и меркаптидов⁵⁰.

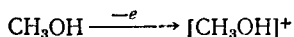
Некоторые нитросоединения образуют электропроводные соли. Диссоциацию калиевой соли нитроизопропана, например, можно представить так⁵¹:



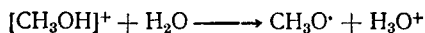
Наконец, следует отметить возможность электролиза растворов солей оксиминопроизводных малоновой кислоты. В этом случае электропроводность обусловлена диссоциацией по уравнению⁵²:



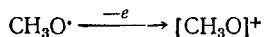
Окисление нейтральных молекул органического вещества. К этому типу, например, можно отнести процесс электрохимического окисления спиртов в сернистой среде^{53,54}. Молекула спирта на поверхности электрода теряет электрон:



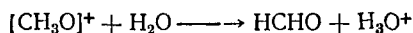
Образующийся катион немедленно взаимодействует с водой:



Метоксильный радикал теряет на аноде второй электрон:

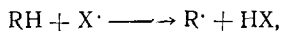


Ион $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ при реакции с водой отдает протон и превращается в формальдегид:



По-видимому, по аналогичной схеме протекают процессы электрохимического окисления анилина⁵⁵⁻⁵⁷, *p*-фенилендиамина^{37,39,40}, а также электрохимического окисления фенилтиомочевины⁵⁸.

Взаимодействие органического соединения с неорганическим свободным радикалом, первично возникающим на аноде. Возможен случай, когда органический свободный радикал возникает в результате химической реакции с неорганическим свободным радикалом



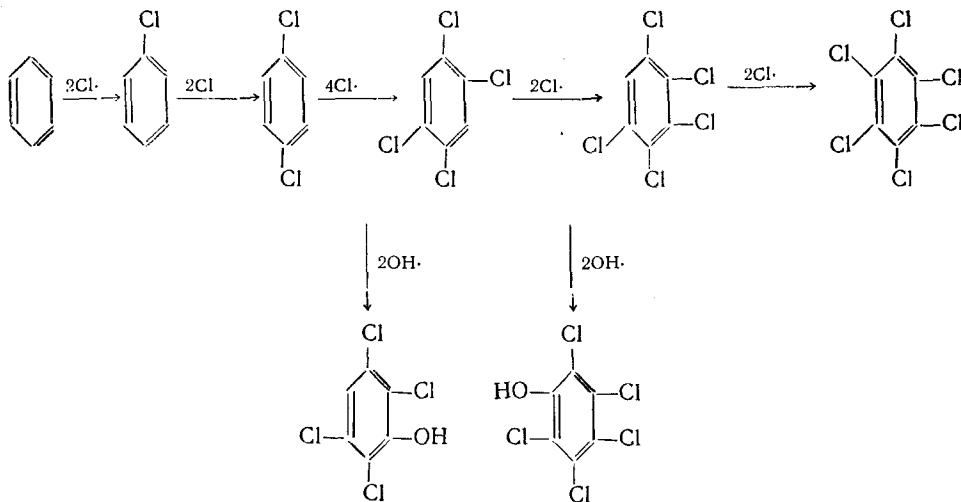
где $X\cdot$ — неорганический свободный радикал, первично возникший в результате электродных реакций.

Если активность неорганических свободных радикалов на электродной поверхности достаточно велика, то, как правило, они немедленно реагируют с радикалами $R\cdot$



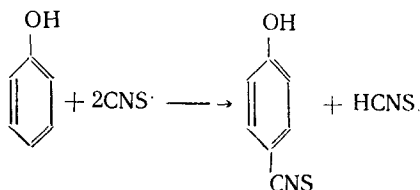
Эти процессы объединяют под общим термином «анодного замещения», к которому относятся многочисленные реакции электрохимического фторирования, хлорирования, бромирования, иодирования, гидроксирования, алкоксирования, роданирования и т. д.⁵⁹

В качестве примеров реакций неорганических свободных радикалов, образующихся на электроде, с органическим веществом можно привести реакцию электрохимического хлорирования бензола, протекающую по следующей схеме⁶⁰:

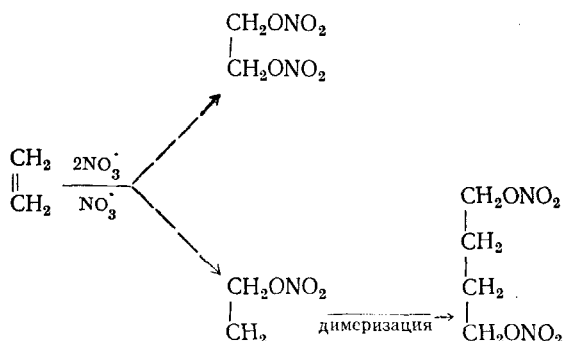


Обращает на себя внимание тот факт, что наряду с хлорированием в данном случае протекает процесс гидроксирования, который, по-видимому, заключается во взаимодействии образующихся на аноде радикалов гидроксила с органическим веществом.

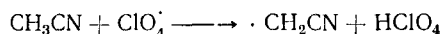
Другим примером может служить взаимодействие образующихся на аноде радикалов родана с ароматическими соединениями⁶¹⁻⁶⁵. Этим путем, например, из фенола получен 4-роданфенол:



Этилен взаимодействует с радикалами нитрата, образующимися при электролизе водного раствора нитрата⁶⁶:



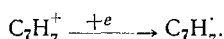
Интересная реакция наблюдалась при электролизе раствора перхлората в ацетонитриле⁶⁷: возникающие на аноде радикалы ClO_4^\cdot взаимодействуют с ацетонитрилом, образуя органический радикал:



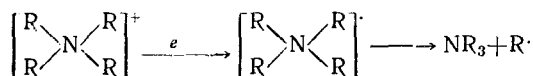
6. Реакции на катоде

Свободные радикалы на катоде могут возникать в следующих процессах:

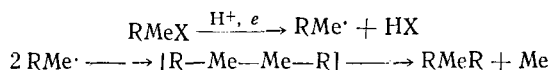
Разряд органических катионов. Например, при разряде иона тропиллия возникает радикал тропиллий¹⁸:



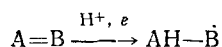
Свободные радикалы образуются также при разряде катионов четвертичных солей аммония⁶⁸:



Отщепление атома галоида от молекулы органического вещества. К этому типу относятся многочисленные случаи дегалогирования органических соединений⁶⁹⁻⁷⁵, а также процессы симметризации металлоорганических соединений. В общем виде процесс симметризации может быть изображен уравнениями⁷⁶⁻⁸¹:



Присоединение протона и электрона к двойной связи органического соединения. В общем виде этот процесс, являющийся распространенным примером образования свободного радикала, может быть выражен уравнением:



По реакциям этого типа протекает катодное восстановление углеводородов с сопряженными двойными связями^{7-9, 82-84} и их многочисленных производных, а также восстановление соединений, содержащих карбонильные группы^{14-16, 85-88}.

4. РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Установлено, что в растворах свободные радикалы могут вступать в следующие реакции^{89, 90}.

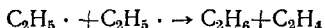
1. Димеризации.

Например, два метильных радикала дают этан:



2. Диспропорционирования.

Например, радикалы этила образуют этан и этилен:



3. Присоединения к ненасыщенным соединениям, присутствующим в растворе, или взаимодействия с металлом электродов.

4. Взаимодействия с растворителем. Например, при электролизе бромистого фенилмagnesия в сухом эфире первично возникающие радикалы фенила почти полностью реагируют с эфиром.

Ниже приводятся наиболее характерные примеры, относящиеся к четырем типам перечисленных выше реакций.

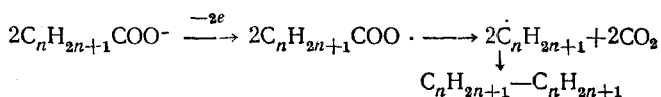
а. Реакции димеризации

Димеризация является наиболее распространенным видом реакции свободных радикалов, образующихся при электролизе.

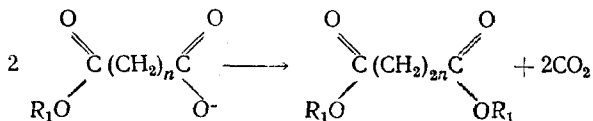
Анодная димеризация. Почти все наблюдаемые случаи анодной димеризации являются следствием реакций радикалов, возникающих в результате разряда органических анионов.

Алифатические углеводородные радикалы, появляющиеся в результате электролиза солей карбоновых кислот и металлоорганических соединений, независимо от процесса, в котором они образовались, проявляют в той или иной степени склонность к процессам димеризации.

Димеризация углеводородных радикалов, возникающих при электролизе солей карбоновых кислот, широко известна под названием электросинтеза Кольбе и в общем виде может быть представлена уравнением:

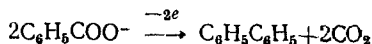


В электролизе Кольбе вступают почти все алифатические кислоты с нормальной углеродной цепью и многие их производные, например моноэфиры дикарбоновых кислот^{91, 92}:

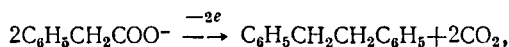


Исчерпывающий материал по димеризации радикалов, возникающих при электролизе карбоновых кислот и их производных, изложен в недавно вышедшем обзоре⁴¹.

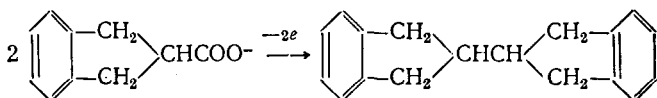
Распространено мнение, что ароматические кислоты при электролизе не дают на аноде димерных продуктов. Однако Фихтеру при электролизе раствора бензойной кислоты в пиридине удалось получить дифенил⁹³:



Если вместо бензойной кислоты электролизу подвергается раствор фенилуксусной кислоты в пиридине:

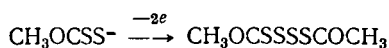


то выход дибензила от теории составляет 50%, что объясняется большей стабильностью бензильного радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$, а следовательно, его большей склонностью к димеризации. Аналогичные результаты получаются при электролизе β -фенилпропионовой кислоты. Электролизом раствора индан β -карбоновой кислоты в метиловом спирте можно получить на аноде с небольшим выходом β , β -дииндалил⁹⁴:

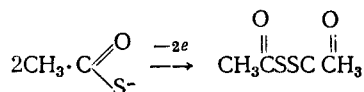


Димеризация углеводородных радикалов наблюдалась при электролизе бромистых *n*-бутил-, *i*-бутил- и *n*-гексилмагния⁹⁵.

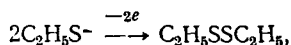
Значительный интерес представляют реакции радикалов, возникающих при разряде анионов ксантогеновых кислот, которые реагируют на аноде с образованием димеризующихся свободных радикалов. Например, метилксантогенат калия реагирует следующим образом:



В результате реакции возникает диметилксантоген⁴⁴. Аналогичные реакции характерны и для других ксантогеновых кислот. Тиоуксусная кислота при электролизе дает диацетилдисульфид⁴²:

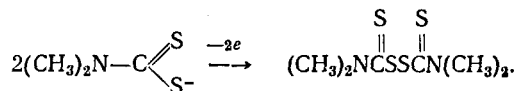


В подобную же реакцию вступают этилмеркаптит натрия⁴²:

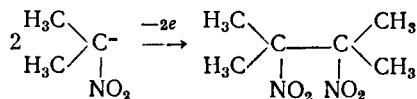


а также метил- и фенилмеркаптиты. Продуктом электролиза является диэтилдисульфид.

Подвергая электролизу диметилдитиокарбамат, можно получить тетраметилтиурамдисульфид⁹⁶:



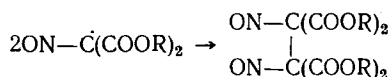
Интересные результаты были получены Зелинским и Шиловым⁵¹ при электролизе концентрированного водного раствора калиевой соли нитроизопропана $\text{K}[(\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2]$. При этом на аноде происходит образование димерного продукта:



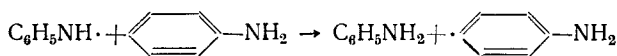
Радикалы, появляющиеся в растворе при электролизе натриймалонового эфира, димеризуются с образованием тетракарбоксной кислоты:



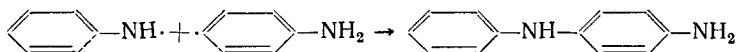
В аналогичную реакцию вступают радикалы, возникающие при электролизе эфира оксимины малоновой кислоты⁵²:



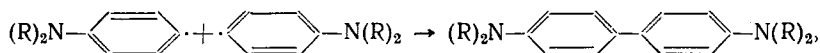
Процессы димеризации наблюдаются при электролитическом окислении ряда аминов, например анилина⁵⁵⁻⁵⁷. В частности при электролизе хлоргидрата или сульфата анилина в водном растворе с платиновым анодом происходит образование *p*-аминодифениламина. По-видимому, первоначально на аноде возникает свободный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot$, который взаимодействует с бензольным кольцом, отрывая водород из *p*-положения:



Образовавшийся свободный радикал взаимодействует с первичным радикалом:



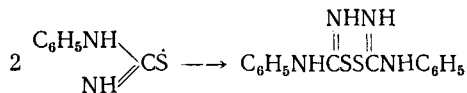
Интересна реакция, в которой участвуют диметил- или диэтиланилин^{87, 88}. Образование соответствующих N, N, N', N'-тетраалкилбензидинов можно лучше всего объяснить соединением двух радикалов:



где $\text{R} = \text{CH}_3$ или C_2H_5 .

Любопытные явления наблюдаются при электрохимическом окислении фенилтиомочевины в солянокислом растворе⁵⁸. Здесь, по-видимому, первичным процессом является образование свободного радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}(\text{NH})\cdot$.

Возможно, что анодная реакция протекает по схеме, предлагаемой Хомутовым⁵⁶. Далее происходит внутримолекулярное перераспределение электронов, в результате которого неспаренный электрон появляется у серы, т. е. возникает свободный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}(\text{NH})=\text{S}\cdot$. Этот радикал димеризуется по реакции:

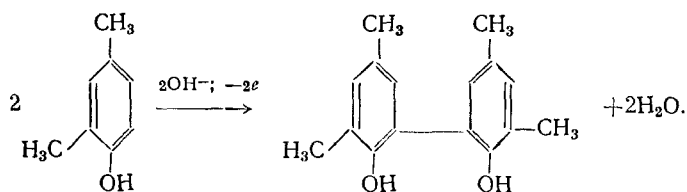


с образованием фенилформамидиндисульфида. Аналогичная реакция происходит и при электролизе тиомочевины, симметричной диэтилтиомочевины, аллилтиомочевины⁵⁸.

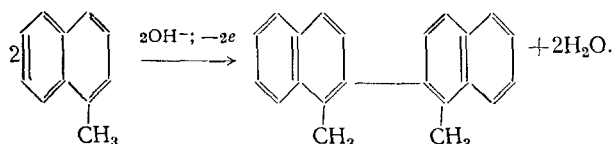
Наконец, можно выделить группу процессов димеризации, в которой органические радикалы, по-видимому, образуются под действием неоргани-

ческих радикалов, первично возникающих на аноде. Чаще всего таким радикалом является гидроксил. Приведем несколько примеров.

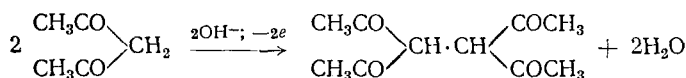
Окислением 2,4-диметилфенола получено производное дифенила ⁹⁹:



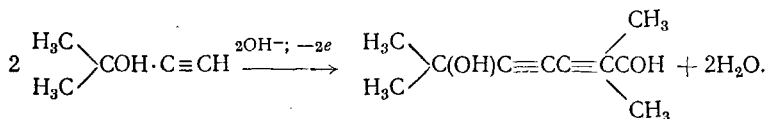
В такую же реакцию на аноде вступает α -метилнафталин ¹⁰⁰:



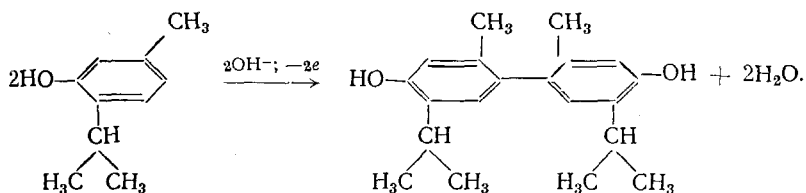
Интересна димеризация ацетонилацетона ⁴⁸:



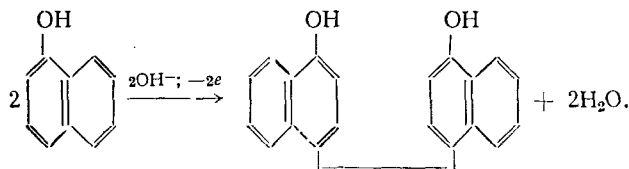
и диметилэтинилкарбинола ¹⁰¹:



Из других реакц. ѝ этого типа можно назвать синтез дитимола при окислении тимола на аноде из двуокиси свинца ¹⁰²:

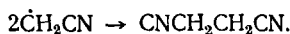


и α , α' -динафтола при окислении в тех же условиях α -нафтола ¹⁰³:



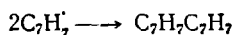
Соответствующие димеры образуются при дегидрировании в результате реакции на аноде и при электролизе некоторых других органических соединений, например эфира метил-*m*-крезила ¹⁰⁴, эфира метил-*p*-крезила ¹⁰⁴, вератрола ¹⁰⁵, гваякола ⁴⁸, моноэфира резорцина ¹⁰⁵.

Интересный случай анодной димеризации наблюдался при электролизе раствора перхлората калия в ацетонитриле⁶⁷, когда первично образующийся радикал перхлората взаимодействует с молекулой органического соединения. Возникающие органические радикалы димеризуются и образуют динитрил янтарной кислоты:

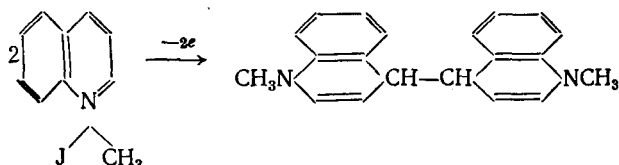


Катодная димеризация. Рассмотрим ряд примеров образования димеров из радикалов, возникающих при электролизе на катоде.

Радикал тропилия, возникающий на катоде при разряде иона тропилия, димеризуется в дитропил¹⁸:



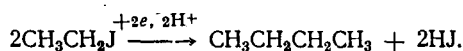
Иногда процессы димеризации протекают при электролизе четвертичных солей аммония. Например, при электролизе иодида метилхинолина среди продуктов реакции был найден димер¹⁰⁶:



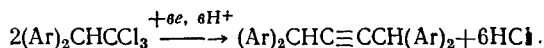
Аналогичная реакция протекает при электролизе иодида этилхинолина.

Процессы димеризации при катодном удалении галоида, так же как и рассмотренные выше случаи димеризации при электролизе органических катионов, протекающие через стадию образования свободных радикалов, изучены слабо. Приведем некоторые примеры.

1. Электролитическим, дегалоидированием иодистого [этила получен бутан⁶⁹:



2. Дегалоидированием 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана и различных его производных, содержащих заместители в бензольном ядре, с хорошим выходом по веществу получены производные ацетилена⁷⁰⁻⁷⁵:



3. Симметризация металлоорганических соединений также может быть отнесена к процессу димеризации. Эта реакция изучена для органических соединений ртути^{76, 77}, олова⁷⁸, свинца^{79, 80} и мышьяка⁸¹.

Восстановление кратных связей, протекающее на катоде, изучено наиболее детально. Восстановление органического соединения с одновременным удвоением молекулы по предложению Кнунянца обычно называют процессом гидродимеризации¹⁰⁷.

Процессы гидродимеризации могут быть осуществлены как чисто химическим путем, действием различных восстановителей, так и катодным восстановлением.

Гидродимеризации подвергаются непредельные и ароматические углеводороды, кетоны, альдегиды, а также соединения, содержащие сопряженные двойные связи, например: α - β -ненасыщенные альдегиды, ке-

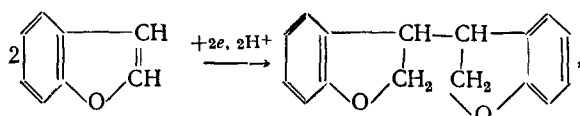
тоны, карбоновые кислоты, нитрилы. Перечисленные α - β -ненасыщенные соединения в ряде случаев помимо симметричных гидродимеров могут образовывать также несимметричные производные.

Рассмотрим гидродимеризацию органических соединений различных классов.

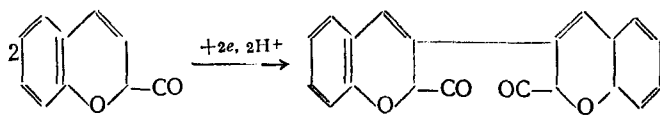
1. *Гидродимеризация по связи С—Н.* Алифатические непредельные углеводороды могут образовывать гидродимеры при химическом гидрировании¹⁰⁷, однако возможность получения гидродимеров при электровосстановлении почти не изучена.

Данные о получении гидродимеров ациклических алифатических углеводородов электролизом отсутствуют, по-видимому, вследствие того, что изолированные двойные связи являются мало активными и лишь с трудом могут быть восстановлены на катоде. Однако наличие в молекуле сопряжения значительно увеличивает их реакционную способность, поэтому гидродимеры могут образовываться при электровосстановлении гетероциклических и ароматических соединений, а также α - β -ненасыщенных альдегидов, кислот, кетонов и нитрилов.

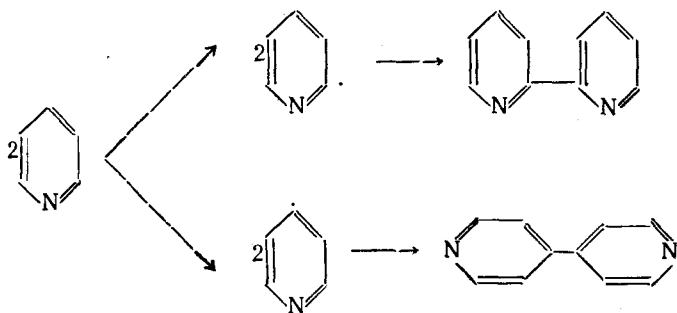
Например, кумарон при электровосстановлении на ртутном катоде образует гидродимер¹⁰⁸:



аналогично протекает гидродимеризация кумарина¹⁰⁹:

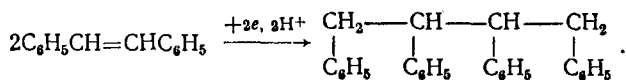


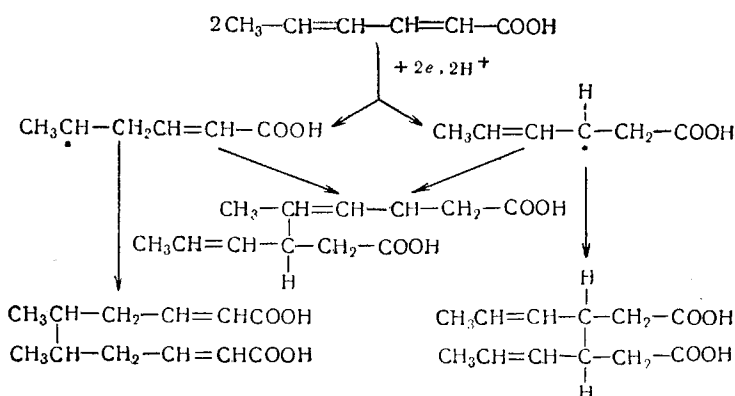
Из пиридина могут быть получены α , α - и γ , γ -дипиридилы^{110,111}:



Образование димерных и тримерных продуктов восстановления наблюдалось при электровосстановлении хинолина^{112,113}, хинальдина¹¹⁴⁻¹¹⁶ и лепидина¹¹⁷⁻¹²⁰.

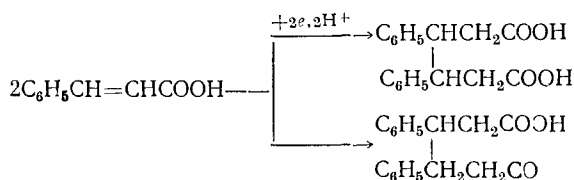
Димерные продукты наблюдались также при восстановлении на ртутном катоде 1,2-дифенилэтилена (стильбена)⁷:



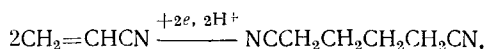


Совершенно аналогично сорбиновой кислоте протекает восстановление винилакриловой кислоты^{130, 131}.

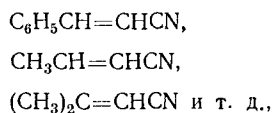
Электровосстановлением коричной кислоты получены изомерные β, γ-дифениладипиновые кислоты и ряд побочных продуктов, из которых была выделена и идентифицирована кетокислота^{132–134}:



Гидродимеризацией акрилонитрила может быть приготовлен адиподинитрил:



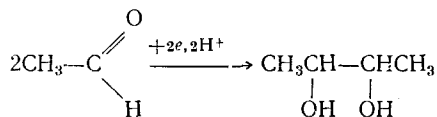
Аналогичная димеризация наблюдается и для некоторых α, β-ненасыщенных нитрилов, например:



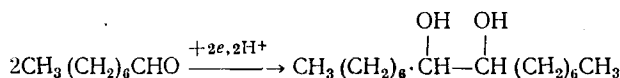
причем образование димеров протекает благодаря возникновению свободной валентности при β-углеродном атоме¹³⁵.

2. Гидродимеризация по связи >C=O . Возможность гидродимеризации альдегидов была показана на ряде интересных примеров.

Ацетальдегид при электровосстановлении в щелочной среде образует 2, 3-бутиленгликоль¹³⁶:



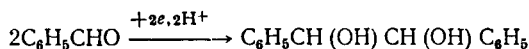
Октаналь на ртутном катоде образует тетрадекан-7,8-диол¹³⁷:



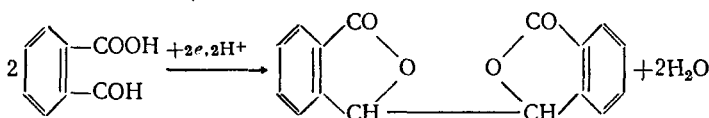
Из глиоксиловой кислоты с удовлетворительным выходом была получена винная кислота ^{138, 139}:



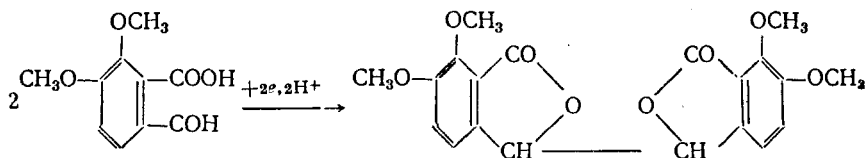
Бензальдегид и его многочисленные производные с заместителями в ядре восстанавливаются в гидробензоины ^{140, 141}:



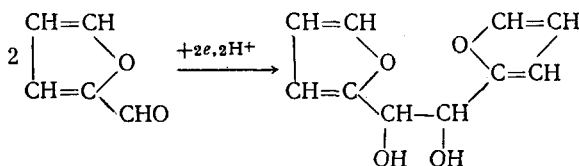
Своеобразно протекает электровосстановление производных бензальдегида, имеющих карбоксильную группу в орто-положении. Так, из салициловой кислоты получены два изомера гидрофталида ¹⁴²:



Аналогично происходит электровосстановление опиановой кислоты с образованием изомерных дигидро-димеконилов ¹¹⁴:

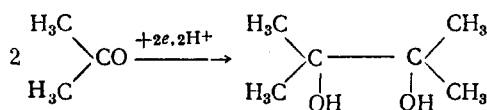


Из фурфурола с высоким выходом по веществу получен гидрофуроин ¹⁴³:

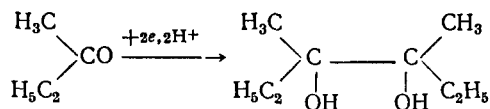


Кетоны, как и альдегиды, способны подвергаться процессам гидродимеризации на катоде.

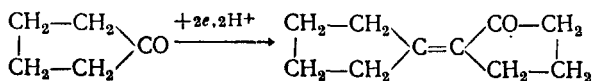
Из ацетона с высоким выходом по веществу может быть приготовлен пинакон (тетраметилгликоль) ¹⁴⁴⁻¹⁴⁵:



1, 2-Диметил-1, 2-диэтилгликоль получается электровосстановлением метилэтилкетона ¹⁴⁵:

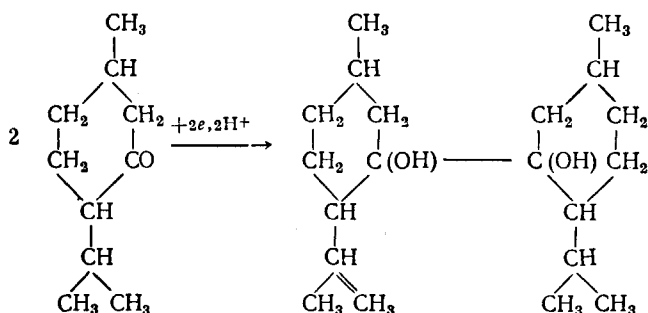


Несколько своеобразно протекает восстановление цикlopentanона: на катоде образуется димер — цикlopентилиденциклопентанон ²:

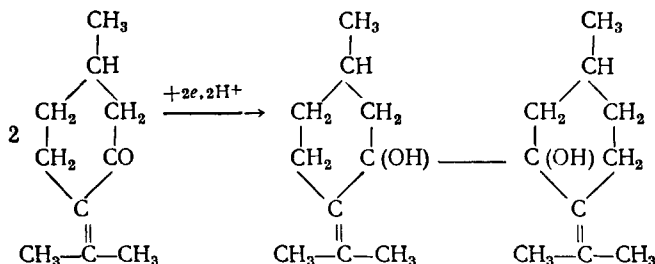


и более сложные продукты, имеющие в своем составе до четырех молекул цикlopентанона ¹⁶⁶.

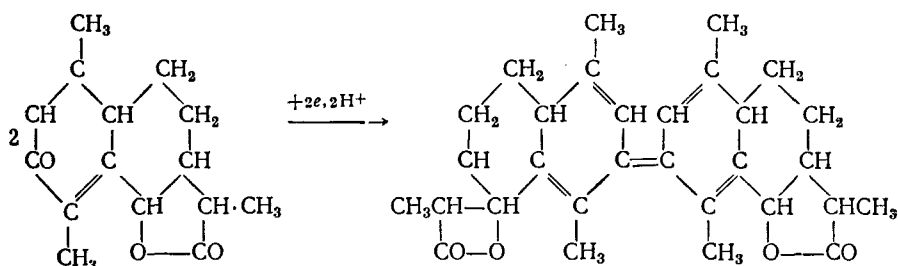
l-Ментон образует соответствующий пинакон ^{167,168}:



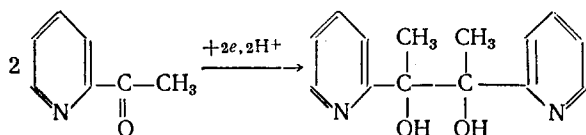
Аналогично протекает восстановление пулегона ¹⁶⁵:



Электролитическим восстановлением был приготовлен гидродимер сantonина ^{169,170}:

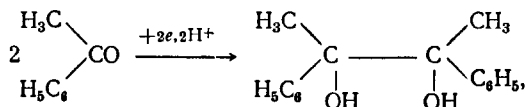


Можно провести гидродимеризацию и гетероциклических кетонов. Например, опубликована работа по гидродимеризации ацетилпиридина ¹⁷¹:

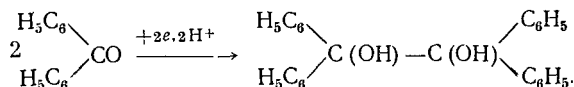


Значительно большую склонность к образованию бимолекулярных продуктов проявляют ароматические кетоны.

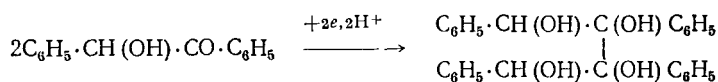
Ацетофенон может быть почти количественно превращен в дифенилдиметилгликоль ^{140,172}:



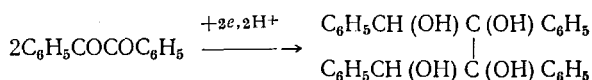
а бензофенон в бензопинакон ^{145, 169, 172, 178}:



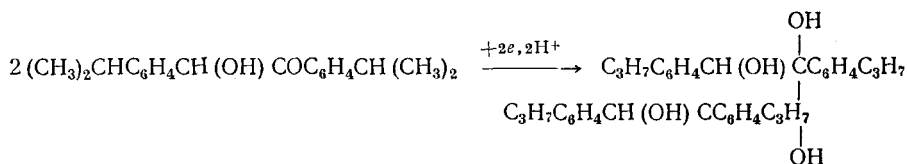
Подобным же образом ведут себя при электровосстановлении некоторые производные бензофенона: оксибензофенон, финилтолилкетон, 2, 4-диметилбензофенон ^{145, 178}. Бензоин образует α , β , γ , δ -тетрафенилэритрит ¹⁴⁰:



Этот же продукт был получен при электровосстановлении бензила ¹⁴⁰:



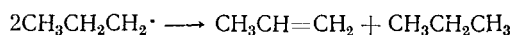
Соответствующий димер образует куминоин ¹⁴¹:



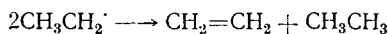
б. Реакции диспропорционирования

Реакции диспропорционирования относятся к числу радикальных реакций, которые наблюдаются значительно реже при электролизе органических соединений, чем реакции димеризации.

В результате процессов диспропорционирования, при электролизе растворов солей насыщенных алифатических кислот наблюдается образование непредельных углеводородов. Например, радикалы пропила, возникающие при электролизе масляной кислоты, диспропорционируют с образованием пропилена и пропана ¹⁷⁹:



Радикалы этила из пропионовой кислоты образуют этилен и этан ¹⁸⁰:



Аналогичным путем можно объяснить образование ненасыщенных углеводородов при электролизе изомасляной ¹⁸¹, валериановой ¹⁸² и ряда других кислот ¹⁸³.

Склонность к реакциям диспропорционирования проявляют также углеводородные радикалы, возникающие при электролизе алифатических магниорганических соединений ¹⁸⁴.

В результате реакции диспропорционирования при электролизе *n*-пропилмагния получены пропан и пропилен, а бромистый третичный бутилмагний образует изобутан и изобутилен ⁹⁵.

Метоксильные радикалы, появляющиеся в результате разряда метоксильных ионов при электролизе метилата натрия в метиловом спирте, диспропорционируют в формальдегид и метиловый спирт ⁴⁹:

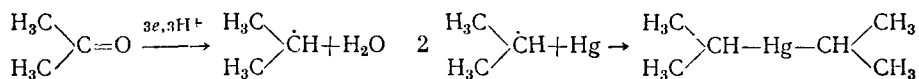


в. Реакции взаимодействия с материалом электрода

Иногда при электролизе органических веществ наблюдается растворение материала электрода с образованием металлоорганических соединений. Такой тип реакций наблюдался почти исключительно при электровосстановлении ряда альдегидов и кетонов на свинцовом и ртутном катодах. Так, электровосстановлением ацетона на ртутном катоде получена диизопропилртуть¹⁸⁵. Аналогичным путем получены диизобутиртуть из метилэтилкетона¹⁸⁶ и диметилртуть из ментола¹⁸⁷. Ацетон при электровосстановлении на свинцовом катоде образует смесь диизопропил- и тетраизопропилсвинца; метилэтилкетон образует тетрабутилсвинец, а диэтилкетон — тетраамилсвинец^{188, 189}.

Ртутьорганические соединения выделены и идентифицированы при восстановлении в сернокислой среде фенилацетона, циклогексанона, цикlopentанона, 2,3- и 4-метилциклогексанонов¹⁹⁰. Свинцеорганические соединения были изолированы, но не идентифицированы при электролизе некоторых альдегидов^{167, 191}. При электролизе водно-щелочного раствора акрилонитрила с оловянным катодом происходит образование тетра-(β-этилциан)-станнана¹⁹².

Истолковать процессы подобного рода можно, если допустить, что в результате первичного электродного процесса возникают активные свободные радикалы, непосредственно взаимодействующие с материалом катода, образуя соответствующие металлоорганические соединения. Например, реакцию образования диизопропилртути при электровосстановлении ацетона на ртутном катоде можно представить уравнениями:



Аналогичные уравнения могут быть приведены и для других отмеченных выше случаев восстановления органических соединений.

Обращает на себя внимание тот факт, что появление металлоорганических соединений наблюдалось только при электролизе соединений, которые способны образовывать при электровосстановлении гидродимеры. Последнее обстоятельство является лишним доказательством того, что оба эти процесса имеют общую природу, а именно обусловлены реакциями возникающих свободных радикалов.

Появление металлоорганических соединений можно наблюдать также при электролитическом восстановлении галоидных алкилов на свинцовом катоде¹⁹³. По-видимому, первой ступенью реакции является восстановление галоидного алкила до свободного радикала, а образующийся свободный радикал взаимодействует с материалом катода. Образование металлоорганических соединений наблюдалось и в некоторых анодных процессах.

При электролизе растворов металлоорганических соединений возникающие на аноде свободные радикалы могут взаимодействовать с материалом анода. Таким путем удастся произвести замену одного металла в металлоорганическом соединении на другой. Например, при применении свинцовых анодов в случае электролиза диэтилцинка, содержащего этилнатрий, получается тетраэтилсвинец¹⁹⁴. Недавно разработан способ получения тетраэтилсвинца, заключающийся в электролизе раствора комплексной соли триэтилалюминия со свинцовым анодом¹⁹⁵⁻¹⁹⁸. На катоде при этом происходит выделение металлического алюминия.

Аналогично, электролизом смеси диэтилцинка и триэтилалюминия, содержащей хлориды или фториды лития и натрия, были получены многочисленные металлалкилы щелочных и щелочноземельных металлов, галлия, индия, таллия, кремния, германия, олова и свинца¹⁹⁹. Описано получение свинецорганических соединений электролизом раствора реактива Гриньяра со свинцовым анодом^{200, 201}. К этому же типу реакций можно отнести образование алколюлятов при электролизе спиртовых растворов.

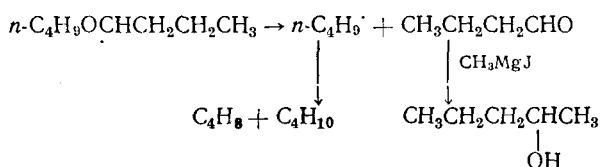
Электролизом раствора метилата натрия в метиловом спирте с магниевым или медным анодами получены соответственно метилаты магния и меди²⁰². Процесс возникновения последних может быть представлен как результат взаимодействия образующихся на аноде радикалов метоксила с материалом анода.

г. Реакции взаимодействия с растворителем

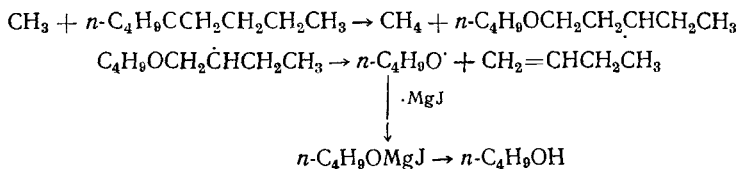
В некоторых случаях свободные радикалы вступают во взаимодействие с растворителем. Реакции этого типа наиболее подробно изучены при электролизе магнийорганических соединений. Например, при электролизе иодистого метилмагния в *n*-дибутиловом эфире, метильные радикалы, возникающие при разряде комплексных ионов на аноде, вызывают следующий ряд превращений^{203–205}:



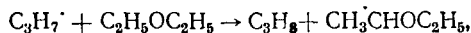
т. е. происходит отнятие метильным радикалом водорода от α -углеродного атома эфира, возникающий при этом радикал подвергается дальнейшим превращениям:



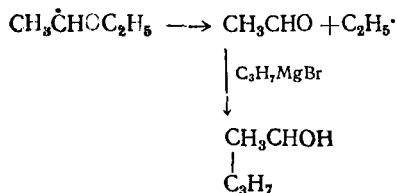
При отнятии метильным радикалом водорода из β -положения реакция носит несколько другой характер:



Пропильный радикал, образующийся при электролизе бромистого пропилмагния в диэтиловом эфире, вступает в следующие реакции:

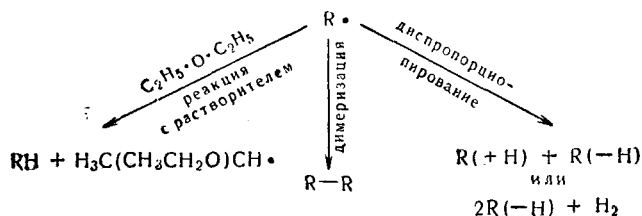


т. е. происходит взаимодействие с растворителем, в результате которого возникает пропан и новый свободный радикал, распадающийся по реакции с образованием в конечном счете вторичного амилового спирта и этильного радикала:



Из рассмотренных примеров реакций свободных радикалов при электролизе органических соединений, которые приводят к образованию различных низкомолекулярных продуктов, ясно, что направление этих реакций определяется самими различными факторами, а именно: природой возникающего радикала, характером растворителя, материалом электрода и плотностью тока. К сожалению, пока слишком мало данных для того, чтобы установить полную связь между всеми этими факторами. Однако некоторые данные о поведении радикалов различных типов, образующихся при электролизе, в литературе имеются. Особенно интересные закономерности обнаружены при электролизе магнийорганических соединений.

Возникающие при электролизе магнийорганических соединений свободные радикалы вступают в реакции, свойственные алкильным радикалам, т. е. они могут взаимодействовать с растворителем, димеризоваться или диспропорционироваться. Общую схему реакций алкильных радикалов, возникающих на аноде при электролизе растворов металлоорганических соединений в диэтиловом эфире, можно представить следующим образом:



Преимущественное протекание той или иной реакции определяется в основном природой свободного радикала.

При анализе изменения количественных соотношений продуктов, получающихся в результате электролиза различных магнийорганических соединений, бросается в глаза следующая закономерность в поведении возникающих при этом алкильных радикалов.

Наиболее активные метильные радикалы, как было показано, в основном взаимодействуют с растворителем. Этильные радикалы, образующиеся при электролизе магнийорганических соединений, менее активны и для них характерно почти количественное диспропорционирование. Для пропильных радикалов основной вид превращения — димеризация, а реакции диспропорционирования и взаимодействия с растворителем протекают в меньшей степени¹⁸⁴.

n-Бутильные, изобутильные и *n*-гексильные радикалы димеризуются почти количественно²⁰⁹. Таким образом, с увеличением длины цепи меняется характер превращения алкильных радикалов, растет их стабильность и склонность к димеризации и уменьшается способность к реакциям диспропорционирования и к взаимодействию с растворителем.

Мы видели, что фенильный радикал очень активен и быстро реагирует с растворителем. Бензильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$, напротив, обладает большой устойчивостью и легко дает продукты димеризации. Инертность бензильных радикалов Семенов объясняет тем, «что при образовании новой связи в реакции типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{H} + \text{R}\cdot$ электрон бензильного радикала надо, грубо говоря, вытянуть из системы сопряжения с фенильным кольцом, которое в этом случае как бы играет роль «отрицательного» заместителя. Это приводит к уменьшению

выделяющейся при образовании связи энергии и к соответствующему повышению энергии активации»²¹⁰.

Остается рассмотреть еще один вид радикальных процессов, протекающих при электролизе органических соединений. В следующей главе речь будет идти об иницировании процессов полимеризации.

д. Иницирование процессов полимеризации

Как уже отмечалось нами выше, радикалы, возникающие при электролизе, могут взаимодействовать с непредельными соединениями, присутствующими в растворе, образуя ряд продуктов присоединения. При определенных условиях, такой процесс может привести к цепной полимеризации, в результате которой будет происходить накопление высокомолекулярных продуктов.

Процессы электрохимического иницирования полимеризации открыты сравнительно недавно и исследованы лишь на отдельных примерах. Однако даже при рассмотрении пока еще немногочисленных примеров электрохимического иницирования можно считать установленным, что образование высокомолекулярных продуктов происходит при проведении электролиза соответствующих соединений, склонных к полимеризации, при плотностях тока порядка 10^{-4} — 10^{-3} А/см². При более высоких плотностях тока полимеризация обрывается на стадии образования димеров или тримеров. Полимеризации благоприятствует применение неводных растворителей и высоких концентраций мономеров.

Приведем примеры электродных реакций, при помощи которых удалось получить высокомолекулярные продукты.

Радикалы, возникающие на аноде при электролизе ацетата и пропионата калия, растворенные соответственно в безводных пропионовой и уксусной кислотах, иницируют полимеризацию стирола¹. Аналогичное действие оказывают радикалы, образующиеся при электролизе раствора иодистого калия в безводном пиридине²¹¹.

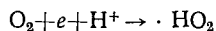
Полимеризация акрилонитрила может быть иницирована радикалами, возникающими на катоде при электролизе водного раствора соли трехвалентного железа и перекиси водорода²¹², а также водных растворов соляной кислоты при употреблении катодов с высоким перенапряжением водорода²¹³.

Полимеризация акрилонитрила в водном растворе под влиянием амальгамы натрия не происходит. Однако в безводном диметилформамиде амальгама натрия вызывает образование полимерных продуктов с молекулярным весом 4100—5430²¹⁴.

Метилметакрилат достаточно эффективно полимеризуется на катоде^{214, 215}, причем молекулярный вес полимера находится в прямой зависимости от перенапряжения водорода.

Хотя к настоящему времени проведено довольно значительное количество работ по электрохимическому иницированию реакции полимеризации²¹⁶, какие-либо сведения о механизме электродных процессов в большинстве этих работ отсутствуют. Первая серьезная попытка изучить катодные процессы при электрохимическом иницировании полимеризации метилметакрилата предпринята в работе Федоровой, Шелепина и Моисеева²¹⁷. Реакция изучалась как полярографическим методом, так и проведением опытов на макрокатоде с выделением продуктов электролиза. Полимеризация метилметакрилата в данной работе иницировалась восстановлением кислорода на капельном ртутном катоде. Авторы установили, что кислород оказывает двоякое действие при электрохимическом иницировании полимеризации метилметакрилата. Кис-

лород, присутствующий в растворе, ингибирует процесс полимеризации, а также инициирует его. Реакция инициирования протекает, по-видимому, под действием свободных радикалов $\cdot\text{HO}_2$, образующихся на катоде в результате восстановления кислорода:



При полном освобождении раствора от кислорода инициирования полимеризации не наблюдалось.

Были проведены также длительные опыты с целью накопления продуктов полимеризации и установления их молекулярного веса. При этом обеспечивалось поддержание постоянного значения потенциала макрокатода и концентрации метилметакрилата в растворе. По результатам измерения вязкости полученного полиметилметакрилата в бензоле, был рассчитан его молекулярный вес, который оказался равным $2,5-3 \cdot 10^6$. Авторы считают, что полимеризация метилметакрилата в условиях их опыта является доказательством образования свободных радикалов в качестве промежуточных продуктов при электровосстановлении кислорода.

Радикалы F^\cdot , образующиеся на аноде при электролизе безводного фтористого водорода, инициируют полимеризацию трифторхлорэтилена²¹⁴. Аналогично протекает полимеризация тетрафторэтилена под влиянием радикалов, образующихся при электролизе трифторуксусной кислоты²¹⁹.

5. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

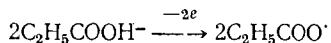
Поведение и свойства свободных радикалов, образующихся при электролизе, могут отличаться от свойств таких же радикалов, но полученных другими способами.

Это отличие объясняется специфическими особенностями электрохимических реакций, одна из которых состоит в том, что реакция протекает на поверхности электрода. В ограниченном объеме раствора и непосредственно на поверхности электрода создаются, таким образом, высокие концентрации свободных радикалов, образовавшихся в результате электрохимической реакции, что благоприятствует взаимодействию образовавшихся свободных радикалов друг с другом или с материалом электрода в большей степени, чем с молекулами органического соединения, находящимися в объеме электролита. Благодаря высоким концентрациям свободных радикалов, создающимся при электролизе в ограниченном объеме раствора, и малой продолжительности их существования вследствие реакций димеризации, электрохимическое инициирование реакций полимеризации, как уже упоминалось выше, может протекать лишь в узком диапазоне условий.

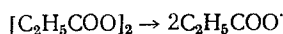
Особенности поведения свободных радикалов при электролизе можно проследить на ряде реакций, в которых сопоставляются реакции одних и тех же радикалов, но полученных разными путями. Рассмотрим несколько таких примеров.

Подробно описана, например, радикальная схема процессов, протекающих при электролизе раствора пропионата калия в безводной пропионовой кислоте²²⁰ и при разложении перекиси пропионовой кислоты.

При электролизе пропионовой кислоты на платиновом аноде происходит разряд ионов пропионата с образованием свободных радикалов:

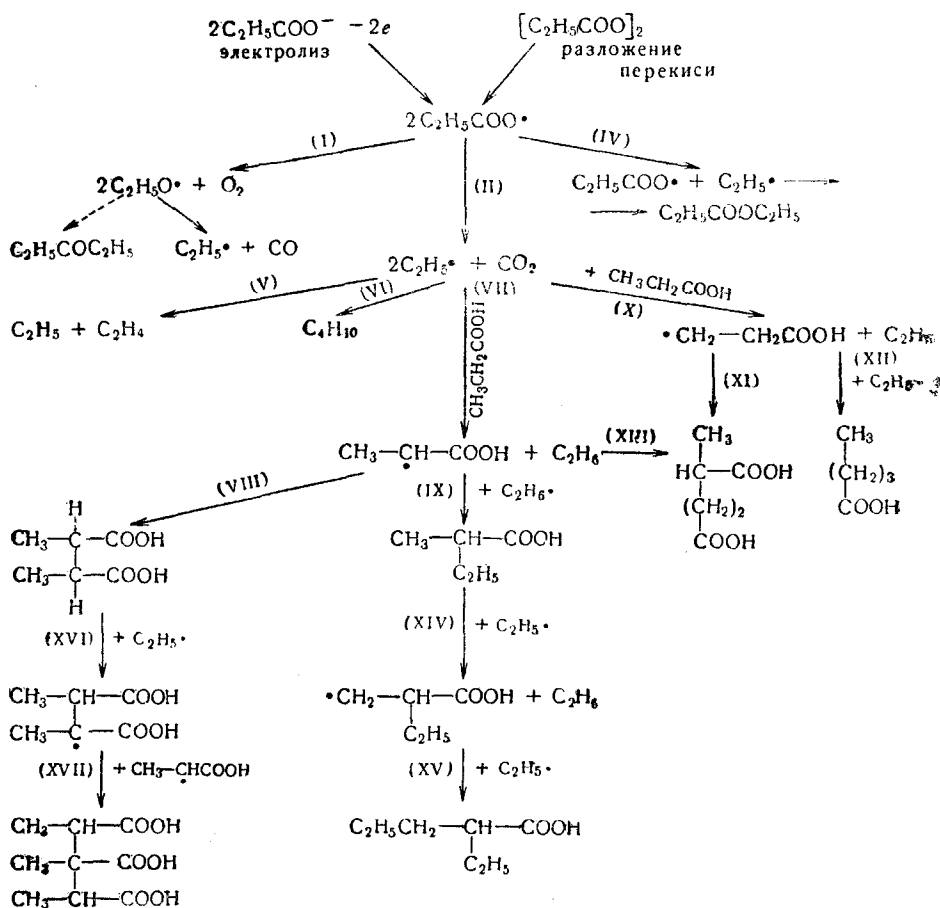


Аналогичные радикалы возникают при разложении перекиси пропионовой кислоты:



В результате реакций радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^\bullet$, полученных электрохимическим и химическим путями, возникают одинаковые продукты, но соотношение между их количествами, как мы увидим в дальнейшем, различно (см. стр. 88).

Образование диэтилкетона происходит по реакции (I), а этилового эфира пропионовой кислоты — по реакции (IV), которые не требуют пояснения.

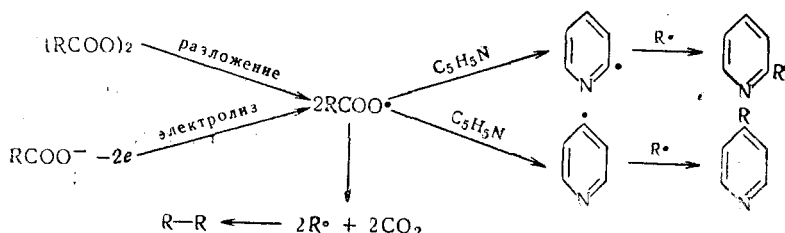


В результате диспропорционирования (V) возникают этан и этилен. Реакция димеризации (VI) служит источником бутана. Все остальные продукты образуются в результате взаимодействия этильного радикала с пропионовой кислотой, приводящего к отрыву атома водорода от α - и β -углеродного атома (реакции VII и X). При отрыве водорода от растворителя — пропионовой кислоты, возникают новые свободные радикалы, которые взаимодействуют друг с другом (XIII) с образованием метилантарной кислоты, а также взаимодействуют с этильными радикалами с образованием метилэтилуксусной (IX) и масляной кислот

(XII). Димеризация радикалов по реакции (VIII) приводит к диметилантарной кислоте. Эта кислота, а также метилэтилуксусная кислота, взаимодействуют с этильными радикалами (XIV) и (XVI). Конечными продуктами являются трехосновные кислоты, которые возникают в результате реакции (XVII) диметилантарной кислоты и свободного радикала из реакции (VII). Все остальные продукты образуются в результате реакций свободного радикала. Таким образом, радикальная схема, предложенная авторами цитированной статьи, хорошо объясняет пути образования всех продуктов.

Бутан образуется по реакции (VI) с выходом 15,8% при электролизе и только 6,9% при разложении перекиси. Это говорит о том, что димеризация при электролизе протекает с большей эффективностью, вследствие более высокой концентрации радикалов $C_2H_5\cdot$. Этим же объясняется больший выход этилена при электролизе (5,6%), чем при разложении перекиси (3,0%), т. е. реакция диспропорционирования протекает более эффективно в первом случае.

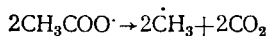
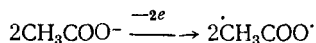
Еще более характерным примером, подтверждающим особенность поведения свободных радикалов, получаемых электрохимическим способом, является электролиз растворов уксусной, пропионовой и масляной кислот в пиридине и разложение в пиридине соответствующих перекисей²²¹. Реакции, протекающие при этом, могут быть представлены следующей схемой:



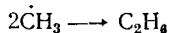
При электролизе основными продуктами являются углеводороды, образующиеся в результате димеризации алкильных радикалов, а алкилпиридины возникают с незначительными выходами. При разложении перекисей соответствующие алкилпиридины образуются с выходами 84—87%.

Наконец, можно привести еще один пример, подтверждающий отмеченную выше особенность в поведении свободных радикалов, образующихся при электролизе.

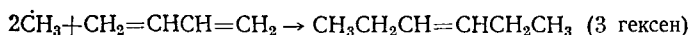
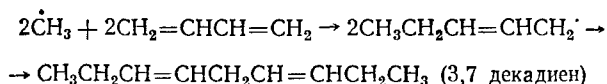
Линдсей и Петерсен³ при изучении электролиза спиртовых растворов ацетата калия и 1,3-бутадиена, подкисленных уксусной кислотой, обнаружили среди продуктов электролиза димерные соединения, которые образуются в результате протекания следующих реакций:



Метильные радикалы, образовавшиеся в результате электролиза, могут рекомбинироваться, как и в отсутствие бутадиена, давая этан:



Однако часть метильных радикалов вступает в реакции с бутадиеном, давая продукты двух типов:



Анализ показывает, что в этой реакции лишь от 30 до 50% метильных радикалов вступает во взаимодействие с бутадиеном, а остальные рекомбинируют в этан.

Напротив, Кофман и Еннер²²² показали, что реакция димеризации бутадиена в присутствии гидроксильных свободных радикалов, генерируемых при помощи реактива Фентона, приводит исключительно к образованию C₁₀-диенов; этан и 3-гексен обнаружены не были.

Линдсей и Петерсон³ объясняют это тем, что у поверхности электрода существует избыточное по отношению к бутадиену количество свободных радикалов, а поэтому возрастает вероятность их взаимодействия друг с другом.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Goldschmidt, E. Stocke, Ber., **85**, 630 (1952).
2. S. Goldschmidt, Angew. Chem., **69**, 132 (1957).
3. R. Lindsey, M. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2073 (1959).
4. R. Lindsey, M. Peterson, Ам. пат. 2680713 (1954).
5. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Л. А. Миркин, Л. А. Салминь, ДАН, **138**, 173 (1961).
6. S. Wawzonek, J. Electrochem. Soc., **103**, 546 (1956).
7. S. Wawzonek, E. Blaha, R. Berey, M. Runner, Там же, **102**, 235 (1955).
8. S. Wawzonek, D. Wearring, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2067 (1959).
9. D. Paul, A. Lipkin, S. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 116 (1956).
10. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959, стр. 412—504.
11. M. Stackelberg, Methoden der organischen Chemie, B. 3/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, стр. 299—348.
12. H. W. Nürnberg, Angew. Chemie, **72**, 433 (1960).
13. B. Kastenberg, L. Holleck, Ztschr. Elektrochem., **63**, 166 (1959).
14. И. А. Коршунов, А. С. Кириллова, З. Б. Кузнецова, ЖФХ, **24**, 551 (1950).
15. M. Ashworth, Collection Czechoslov. Chem. Commun., **13**, 299 (1948).
16. P. Elving, J. Leone, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1021 (1958).
17. G. Hoijtink, J. von Schooten, Rec. trav. Chim. Pays-Bas, **71**, 1089 (1952).
18. С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, ДАН, **122**, 412 (1958).
19. L. Michaelis, M. Schubert, R. Reber, J. Kuck, S. Granick, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1678 (1938).
20. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, М. Л., 1936, стр. 130.
21. L. Michaelis, Chem. Rev., **16**, 243 (1935).
22. L. Michaelis, M. Schubert, Там же, **22**, 437 (1938).
23. С. Г. Майрановский, ДАН, **110**, 593 (1956).
24. С. Г. Майрановский, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 223.
25. W. Schwarz, E. Kosower, I. Shain, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3164 (1961).
26. L. Holleck, H. Exner, Ztschr. Elektrochem., **56**, 416 (1952).
27. W. Kemula, Z. Kublik, Analyt. Chim. Acta, **18**, 104 (1958).
28. W. Kemula, Z. Kublik, Nature, **182**, 793 (1958).
29. P. Valenta, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **25**, 853 (1960).
30. W. Kemula, Z. Grabowski, M. Kalinowski, Naturwiss., **47**, 515 (1960).
31. D. Austen, P. Given, D. Ingram, M. Plover, Nature, **182**, 1784 (1958).
32. W. Reinmuth, C. Reilley, L. Rogers, Anal. Chem., **31**, 1450 (1959).
33. A. Maki, D. Geske, J. Chem. Phys., **30**, 1356 (1959).

34. D. Geske, A. Maki, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2671 (1960).
35. A. Maki, D. Geske, J. Chem. Phys., **33**, 825 (1960).
36. J. Billon, G. Cauquis, J. Combrisson, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 2062.
37. M. Melchior, D. Geske, J. Chem. Phys., **34**, 471 (1961).
38. L. Piette, P. Ludwig, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3909 (1961).
39. L. Michaelis, M. Schubert, S. Granic, Там же, **61**, 1981 (1931).
40. R. Parker, R. Adams, Anal. Chem., **28**, 828 (1956).
41. Г. Э. Свадковская, С. А. Войткевич, Усп. химии, **29**, 364 (1960).
42. N. Bunge, Ber., **3**, 297 (1870).
43. C. Schall, Ztschr. Elektrochem., **2**, 475 (1896).
44. C. Schall, Там же, **3**, 83 (1896).
45. C. Schall, Там же, **5**, 226 (1898).
46. W. Evans, R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2865 (1942).
47. F. Hein, Ztschr. Elektrochem., **28**, 469 (1922).
48. H. Mulliken, Am. Chem. J., **15**, 323 (1893).
49. G. Glacomello, Gazz. Chim. Ital., **65**, 546 (1935).
50. N. Bunge, Ber., **3**, 911 (1870).
51. Н. Д. Зелинский, Н. А. Шилов, ЖРФХО, **26**, 608 (1894).
52. C. Ulpiani, G. Rodano, Atti R. Accad. d. Lincei, (5), **14**, 601 (1905).
53. А. Н. Шлыгин, Г. А. Богдановский, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 159.
54. Г. А. Богдановский, Диссертация, МГУ, 1958.
55. T. Iasui, Bull. Chem. Soc. Japan, **10**, 306 (1935).
56. Н. Е. Хомутов, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 292.
57. Н. Е. Хомутов, С. В. Горбачев, Труды III совещания по электрохимии, М., 1953, стр. 584.
58. F. Fichter, F. Braun, Ber., **47**, 1528 (1914).
59. А. П. Томилов, Усп. химии, **30**, 1463 (1961).
60. F. Fichter, S. Glantzgein, Ber., **49**, 2473 (1916).
61. Франц. пат 70829 (1930); С, **1931**, II, 1940.
62. F. Fichter, P. Scholmann, Helv. Chim. Acta, **19**, 1411 (1936).
63. Е. М. Черкасова, С. И. Скляренко, Н. Н. Мельников, ЖОХ, **9**, 1813 (1939).
64. Н. Н. Мельников, С. И. Скляренко, Е. М. Черкасова, ЖОХ, **10**, 1373 (1940).
65. Н. Н. Мельников, ЖОХ, **16**, 1025 (1946).
66. V. Ohman, Ztschr. Elektrochem., **42**, 862 (1939).
67. H. Schmidt, J. Noack, Ztschr. anorg. Chem., **296**, 264 (1958).
68. M. Finkelstein, R. Petersen, S. Ross, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2361 (1959).
69. R. Plump, L. Hammet, Trans. Electrochem. Soc., **73**, 523 (1938).
70. K. Brand, D. Krucke-Ameiung, Ber., **72**, 1029 (1939).
71. K. Brand, Ztschr. Elektrochem., **16**, 669 (1910).
72. K. Brand, Ber., **54**, 2017 (1921).
73. K. Brand, O. Horn, W. Bausch, J. Pract. Chem., [2], **127**, 240 (1930).
74. K. Brand, Ber., **46**, 2939 (1913).
75. K. Brand, M. Matsui, Ber., **46**, 2945 (1913).
76. C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **35**, 1732 (1913).
77. Н. Н. Мельников, М. С. Рокитская, ЖОХ, **7**, (69), 2596 (1937).
78. L. Riccoboni, Atti Ist. Veneto Sci Lett., **96**, 183 (1935).
79. C. Hochwalt, G. Calingaert, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1821 (1923).
80. F. Hein, A. Klein, E. Nebe, Ber., **71**, 2381 (1938).
81. W. Dehn, Am. Chem. J., **40**, 97 (1908).
82. S. Wawzonek, Analyt. Chem., **1960**, No 5, 170.
83. G. Hoijsink, J. von Schooten, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **72**, 691 (1953).
84. G. Hoijsink, J. von Schooten, E. Boer, W. Allersberg, Там же, **73**, 355 (1954).
85. E. Müller, Ztschr. Elektrochem., **33**, 255 (1927).
86. G. Semerano, Gazz. Chim. Ital., **62**, 959 (1932).
87. H. Wilson, K. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., **80**, 151 (1941).
88. P. Hennig, G. Kimball, J. Chem. Physics, **12**, 415 (1944).
89. C. Wulling, Free Radicals in Solution, New York, 1957, стр. 23.
90. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, Л., 1959.
91. A. Brown, J. Walker, Ann., **261**, 125 (1891).
92. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951.
93. F. Fichter, H. Stenzl, Helv. Chim. Acta, **22**, 970 (1939).
94. F. Fichter, H. Stenzl, Там же, **22**, 425 (1939).

95. W. Evans, D. Breitwaite, J. Am. Chem. Soc., **62**, 534 (1940).
96. В. И. Золотарев, Авт. свид. 53766 (1938); С. А., **35**, 1413 (1941).
97. W. Löb, Ztschr. Elektrochem., **7**, 603 (1901).
98. F. Fichter, E. Rothenberger, Helv. Chim. Acta, **5**, 169 (1922).
99. J. Meyer, Там же, **8**, 74 (1925).
100. J. Herszbein, Там же, **11**, 1264 (1928).
101. А. И. Лебедева, ДАН, **42**, 71 (1944).
102. F. Fichter, M. Rinderspracher, Helv. Chim. Acta, **10**, 104 (1927).
103. K. Ono, J. Chem. Soc. Japan, **42**, 559 (1921).
104. F. Fichter, H. Ris, Helv. Chim. Acta, **7**, 808 (1924).
105. F. Fichter, E. Brunner, Bull. Soc. Chim. France, [4], **19**, 281 (1916).
106. B. Emmert, Ber., **42**, 1999 (1909).
107. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарьян, Усп. химии, **23**, 786 (1954).
108. А. Г. Поздеева, А. Г. Волков, ЖПХ, **25**, 1058 (1952).
109. R. Patzak, L. Neugebauer, Monatsh., **83**, 776 (1952).
110. B. Emmert, Ber., **46**, 1716 (1913).
111. Н. С. Дроздов, ЖОХ, **3**, 351 (1933).
112. F. Ahrens, Ztschr. Elektrochem., **2**, 577 (1896).
113. В. В. Левченко, ЖОХ, **18**, 1245 (1948).
114. В. М. Родионов, В. В. Белов, В. В. Левченко, ЖОХ, **5**, 1817 (1935).
115. В. В. Левченко, ЖОХ, **17**, 1656 (1947).
116. В. В. Левченко, ЖОХ, **18**, 1245 (1948).
117. J. Stock, J. Chem. Soc., **1949**, 586.
118. J. Stock, Там же, **1949**, 763.
119. В. В. Левченко, А. А. Зац, ЖОХ, **22**, 1253 (1952).
120. В. В. Левченко, А. А. Зац, ЖОХ, **22**, 2072 (1952).
121. H. Low, J. Chem. Soc., **101**, 1544 (1912).
122. J. Wiemann, Ch. Clachet, C. r., **226**, 923 (1948).
123. R. Pasternak, Helv. chim. Acta, **31**, 735 (1948).
124. J. Wiemann, P. Maitte, Bull. Soc. Chim. France, **1952**, 430.
125. J. Wiemann, M. Jon, Там же, **1955**, 285.
126. J. Wiemann, M. Jon, Там же, **1958**, 1125.
127. N. Thooi, J. Wiemann, C. r., **247**, 212 (1958).
128. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto, Imp. Univ., **12A**, 327 (1929).
129. C. Wilson, K. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., **80**, 136 (1941).
130. C. Wilson, Там же, **75**, 353 (1939).
131. E. Isaacs, C. Wilson, J. Chem. Soc., **1936**, 810.
132. C. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., **92**, 369 (1947).
133. C. Wilson, K. Wilson, Там же, **84**, 153 (1943).
134. S. Ono, M. Uchaga, J. Chem. Soc. Japan, **78**, 929 (1957).
135. И. Л. Кнунянц, Н. С. Вязанкин, Труды IV совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, М., **1959**, 226.
136. Герм. пат. 274201 (1912); Friedl., **11**, 793.
137. Герм. пат. 277392 (1913); Friedl., **12**, 563.
138. Герм. пат. 292865 (1912); Friedl., **12**, 905.
139. H. Kauffmann, Ztschr. Elektrochem., **2**, 365 (1895); **4**, 461 (1898).
140. M. Allen, J. Org. Chem., **15**, 435 (1950); J. Am. Chem. Soc., **72**, 3797 (1950).
141. H. Lowy, J. Chem. Soc., **89**, 1512 (1906).
142. В. М. Родионов, В. В. Левченко, ЖОХ, **6**, 1563 (1936).
143. W. Albert, A. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., **75**, 87 (1939).
144. Герм. пат. 113719 (1899); Friedl., **6**, 22.
145. K. Brand, K. Elbs, Ztschr. Elektrochem., **8**, 783 (1902).
146. J. Tafel, S. Schmitz, Там же, **8**, 288 (1902).
147. Герм. пат. 172644 (1903); Friedl., **8**, 113.
148. J. Tafel, W. Schepass, Ztschr. Elektrochem., **17**, 974 (1911).
149. Герм. пат. 252759 (1912); Friedl., **11**, 538.
150. Герм. пат. 303303 (1917); Friedl., **13**, 69.
151. Герм. пат. 306304 (1917); Friedl., **13**, 67.
152. Герм. пат. 306523 (1917); Friedl., **13**, 68.
153. Герм. пат. 310023 (1918); Friedl., **13**, 70.
154. Герм. пат. 324920 (1918); Friedl., **13**, 72.
155. Герм. пат. 324919 (1918); Friedl., **13**, 69.
156. S. Calvert, India Rubber & Tire Rev., **26**, 52 (1926).
157. N. Kameyama, K. Takahashi, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **36**, 174 (1933).
158. H. Wilson, K. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., **80**, 151 (1941).
159. J. Henry, P. Drum, W. O'Connor, Proc. Roy. Irish. Acad., **50B**, 219 (1945).
160. Ам. пат. 2408036 (1946); С. А., **41**, 345a (1947).
161. Ам. пат. 2408101 (1946); С. А., **41**, 346a (1947).

162. Ам. пат. 2422468 (1947); C. A., 41, 5805g (1947).
163. O. Slotterbeck, Trans. Electrochem. Soc., 93, 377 (1947).
164. Яп. пат. 7310 (1954); C. A., 50, 3931^B (1956).
165. Яп. пат. 1830 (1954); C. A., 49, 82 (1955).
166. M. Godchot, F. Taboury, Bull. Soc. Chim. France, (5) 13, 12 (1913).
167. H. Law, J. Chem. Soc., 101, 1016, 1544 (1912).
168. M. Matsui, S. Shimizu, Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ., 4, 245 (1920).
169. E. Pannain, Atti. naz. Lincei (5) 17, 499 (1908).
170. E. Pannain, Gazz. Chim. Ital., 39, 515 (1909).
171. M. Allen, H. Cohen, J. Electrochem. Soc., 106, 451 (1959); J. Chem. Soc., 1961, 757.
172. E. Müller, Ztschr. Elektrochem., 16, 236 (1910).
173. K. Elbs, Там же, 7, 644 (1901).
174. W. Cohen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 38, 83 (1919).
175. S. Swann, Trans. Electrochem. Soc., 63, 239 (1933).
176. S. Swann, Там же, 64, 312 (1933).
177. S. Swann, S. Briggs, V. Neklutin, A. Jedome, Там же, 80, 26 (1941).
178. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ., (A), 13, 315 (19830).
179. H. Hofer, M. Moest, Ann., 323, 290 (1902).
180. J. Petersen, Ztschr. physik. Chem., 33, 99 (1900).
181. Н. Бунге, ЖРФХО, 21, 552 (1889).
182. J. Petersen, Ztschr. physik. Chem., 33, 306 (1900).
183. F. Fichter, Organische Elektrochemie, Dresden — Leipzig, 1942.
184. О. А. Ревтов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956.
185. J. Haggerty, Trans. Am. Electrochem. Soc., 56, 421 (1929).
186. J. Tafel, Ber., 36, 3626 (1906).
187. C. Schall, W. Kirst, Ztschr. Elektrochem., 29, 537 (1923).
188. J. Tafel, Ber., 44, 323 (1911).
189. G. Renger, Ber., 44, 337 (1911).
190. T. Arai, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 184 (1959).
191. W. Schepps, Ber., 46, 2564 (1913).
192. А. П. Томилов, Л. В. Каабак, ЖПХ, 32, 2600 (1959).
193. Ам. пат. 1539297 (1925). С., 1925, II, 761.
194. F. Hein, Ztschr. anorg. Chem., 141, 161 (1926).
195. K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Angew. Chem., 67, 424 (1955).
196. Англ. пат. 842090 (1960); C. A., 55, 5199e (1961).
197. Англ. пат. 814609 (1959); C. A., 53, 17733c (1959).
198. Англ. пат. 848364 (1960); C. A., 55, 5199i (1961).
199. B. Roetheke, J. Simpson, Англ. пат. 797093 (1958); C. A., 53, 930^B (1959).
200. Ам. пат. 3007858 (1959); C. A., 56, 4526i (1962).
201. Англ. пат. 839172 (1960); C. A., 54, 24036i (1960).
202. B. Szilard, Ztschr. Elektrochem., 12, 393 (1906).
203. W. Evans, F. Lee, J. Am. Chem. Soc., 56, 654 (1934).
204. W. Evans, Там же, 58, 720, 2284 (1936).
205. W. Evans, D. Braithwaite, Там же, 61, 898 (1939).
206. W. Evans, R. Pearson, D. Braithwaite, Там же, 63, 2574 (1941).
207. L. Fieser, R. Clapp, W. Daudt, Там же, 64, 2052 (1942).
208. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, М., 1948.
209. M. Kharash, O. Reinmuth, Gringard Reactions of Nonmetallic Substances, New York, 1954, стр. 109—115.
210. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
211. W. McEwen, J. Jang, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 5833 (1957).
212. C. Wilson, Record. Chem. Progr., 10, 25 (1949).
213. W. Kern, H. Quast, Die makromolekulare Chemie, 10, 202 (1953).
214. G. Parrovano, J. Am. Chem. Soc., 73, 628 (1951).
215. E. Dinneen, T. Schwann, C. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., 96, 226 (1949).
216. М. Я. Фиошин, А. П. Томилов, Пласт. массы, 1960, № 10, 2.
217. А. И. Федорова, И. В. Шелепин, Н. Б. Моисеев, ДАН, 138, 165 (1961).
218. D. Goerrig, H. Jonas, W. Moschel, Пат. ФРГ 935867 (1955); C. A., 53, 3949h (1959).
219. D. Goerrig, H. Jonas, Пат. ФРГ 937919 (1956); C. A., 53, 3950a (1959).
220. S. Goldschmidt, W. Leicher, H. Maas, Ann., 577, 153 (1952).
221. S. Goldschmidt, M. Minsinger, Ber., 87, 956 (1954).
222. D. Goffman, E. Jenner, J. Am. Chem. Soc., 80, 2872 (1958).